

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-179226

(43)Date of publication of application : 11.08.1986

(51)Int.Cl.

C08G 63/60

(21)Application number : 60-019241

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 05.02.1985

(72)Inventor : HIROSE MASAHIKO  
KURATSUJI TAKATOSHI  
MITA TOSHIHIRO

## (54) COPOLYESTER FOR PACKAGING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: A copolyester excellent in gas barrier property and suitable as a packaging material, obtained by constituting it so that the molar ratio of recurring ethylene isophthalate units to recurring aliphatic hydroxycarboxylic acid component units may fall within a specified range.

CONSTITUTION: Esterification is performed among starting materials including isophthalic acid, an aliphatic hydroxycarboxylic acid (e.g., glycolic acid), ethylene glycol, etc. Alternatively transesterification is performed among starting materials including a lower alkyl isophthalate, a lower alkyl aliphatic hydroxycarboxylate, ethylene glycol, etc. The reactants are reacted in such amounts that the molar ratio of recurring ethylene isophthalate units to recurring aliphatic hydroxycarboxylic acid component units falls within the range of 1:99W99:1 and the sum of both units accounts for at least about 50% of the total recurring units. In this way, the purpose copolyester for packaging materials can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-179226

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 63/60

識別記号 庁内整理番号  
6537-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 包装材料用共重合ポリエステル

⑮ 特 願 昭60-19241

⑯ 出 願 昭60(1985)2月5日

⑰ 発 明 者	広 瀬	雅 彦	松山市北吉田町77番地	帝人株式会社松山工場内
⑱ 発 明 者	倉 辻	孝 俊	松山市北吉田町77番地	帝人株式会社松山工場内
⑲ 発 明 者	三 田	利 弘	松山市北吉田町77番地	帝人株式会社松山工場内
⑳ 出 願 人	帝 人 株 式 会 社			大阪市東区南本町1丁目11番地
㉑ 代 理 人	弁理士 前田 純博			

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

包装材料用共重合ポリエステル

2. 特 許 請 求 の 範 囲

くり返し単位のエチレンイソフタレート単位と脂肪族オキシカルボン酸成分単位の割合が1～99：99～1(モル比)であることを特徴とする包装材料用共重合ポリエステル。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は包装材料用共重合ポリエステルに関し、更に詳しくはガスバリアー性にすぐれ、フィルム、容器等の包装材料として有用な共重合ポリエステルに関する。

(従来技術)

ポリエチレンテレフタレートは、その優れた機械的性質、化学的性質から繊維、フィルム、工業用樹脂等に広く用いられているが、最近では更にボトル、カップ、トレイ等の用

途にも用いられている。かかる用途においては内容物保存の点からガスバリアー性が要求されるが、ポリエチレンテレフタレートはポリエチレンの如きポリオレフィン樹脂に比べれば高いガスバリアー性を有するものの、ガラス、アルミ等と比べれば必ずしも十分なガスバリアー性を有するとは云えない。

そこで、ポリエチレンテレフタレートのガスバリアー性を向上する方法が検討され、多くの提案がなされている。例えばポリエステルにポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン-酢酸ビニルケン化合物等のガスバリアー性素材をコーティングあるいは積層する方法(特開昭54-117565号公報、特開昭56-64839号公報等)、ポリエステルにガスバリアー性素材をブレンドする方法(特開昭57-10640号公報)、ポリエステル成形品の配向度を上げてガスバリアー性を向上させる方法(特開昭56-151648号公報)などが提案されている。しかし、配向度を上げる方法ではガス

バリアー性の向上に限界があり、またガスバリアー性素材を用いる方法では使用後の回収再利用に問題がある。

#### ( 発明の目的 )

本発明の目的は、かかる問題を解消し、ガスバリアー性にすぐれ、フィルム、容器等の包銀材料として有用な共重合ポリエステルを提供することにある。

#### ( 発明の構成 )

本発明はくり返し単位のエチレンイソフタレート単位と脂肪族オキシカルボン酸成分単位の割合が1～99：99～1（モル比）であることを特徴とする包装材料用共重合ポリエステルである。

本発明の脂肪族オキシカルボン酸成分単位（くり返し単位）を構成する脂肪族オキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-オキシプロピオン酸、4-オキシ酪酸、5-オキシ吉草酸、6-オキシカプロン酸、7-オキシエナンチン酸、8-オキシカプリル酸、乳

- 3 -

本発明の共重合ポリエステルは全くり返し単位の50モル%未満で他のエステル単位を含むことができ、かかるエステル単位を構成する共重合成分としてはイソフタル酸、エチレングリコール以外のジカルボン酸およびグリコールがあり、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウム-スルホイソフタル酸、ジプロモテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、デカリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールB、テトラプロモビスフェノール

- 5 -

酸、 $\alpha$ -オキシ酪酸等が例示される。これらのうち直鎖の $\omega$ -オキシカルボン酸が好ましい。

本発明の共重合ポリエステルはエチレンイソフタレート単位と脂肪族オキシカルボン酸成分単位の割合が1～99：99～1、好ましくは50～98：50～2、更に好ましくは60～95：40～5（モル比）である。

本発明の共重合ポリエステルにおいてはエチレンイソフタレート単位と脂肪族オキシカルボン酸成分単位との和が全くり返し単位の少なくとも50モル%を占めることが好ましく、80モル%以上であることが更に好ましい。

また、脂肪族オキシカルボン酸成分単位は全くり返し単位の1～40モル%、更には5～30モル%を占めることが好ましい。脂肪族オキシカルボン酸成分単位が全くり返し単位の99モル%を超えると包装材料としての強度、成形性が低下する。

- 4 -

A、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等の芳香族ジヒドロキシ化合物等が例示される。又グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメクット酸、トリカルバリル酸等の多官能化合物、 $\alpha$ -ベンゾイル安息酸、ナフトエ酸等の単官能化合物も、ポリマーが実質的に線状とみなせる範囲内で結合させてもよい。

本発明の共重合ポリエステルは固有粘度（フェノール/テトラクロロエタン（重量比60/40）の混合溶媒を用いて35℃で測定）が0.2～1.5であることが好ましい。

かかる共重合ポリエステルは従来からポリエチレンテレフタレートの製造に際して蓄積された方法で製造することができる。例えばイソフタル酸、脂肪族系オキシカルボン酸及びエチレングリコールを用いてエステル化反応を行ない、或はイソフタル酸の低級アルキルエステル（例えばジメチルエステル）、脂

- 6 -

脂肪族系オキシカルボン酸の機能的誘導体(例えば低級アルキルエステル、ラクトン等)及びエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行ない、得られた反応生成物を更に重縮合せしめることによつて製造できる。また脂肪族系オキシカルボン酸またはその機能的誘導体の添加を重縮合反応開始前に変更する以外は上記方法と同様に行なつて製造することもできる。その際、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤等を使用することが好ましい。これら触媒、安定剤等はポリエステル特にポリエチレンイソフタレートの触媒、安定剤等として知られているものを用いることができる。また、必要に応じて他の添加剤例えば着色剤、蛍光増白剤、酸化安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用しても良い。

本発明の共重合ポリエステルがすぐれたガスバリアー性を奏する理由は明らかではないが、成形品の密度がポリエチレンイソフタレ

ート成形品に比し、若干高くなつてゐることから非晶部がよりコンパクトになりガスの通り抜けができにくくなるためと思われる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の共重合ポリエステルはすぐれたガスバリアー性を有する。例えば炭酸ガス透過係数はポリエチレンイソフタレートの場合の40〜90%であり、小さい。それ故本発明の共重合ポリエステルは包装材料として極めて有用であり、それ単独で或はポリエチレンテレフタレートとの積層体としてフィルム、容器等の包装材料用途に有利に用いることができる。また塩化ビニリデン等の如きガスバリアー性素材とも併用することができる。

#### 〔実施例〕

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。尚、実施例中「部」は重量部を意味する。また、実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

- 7 -

#### ○固有粘度(η)

フェノール/アトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒を用い、35℃で測定した溶液粘度から算出した。

#### ○密度

ポリマーを(軟化点+20)℃で溶融した後、氷水中に移して急冷して非晶ポリマーとし、該非晶ポリマーを四塩化炭素/n-ヘプタンからなる密度勾配管中にて25℃で測定した。

#### ○炭酸ガス透過係数 $P_{CO_2}$

ポリマーを溶融押し出し250 μmの未延伸フィルムを作成し、これをロング延伸機で95℃に加熱し、3.5×3.5倍に延伸した。得られた二軸延伸フィルムを用いて、理化精機工業株式会社、気体透過率測定装置K-315-N-03で30℃にて炭酸ガスの透過係数を測定した。

- 9 -

- 8 -

#### 実施例1

ジメチレンイソフタレート97部、グリコール酸1.05部、エチレングリコール62部、チタンテトラブトキシaid 0.006部をフラスコに入れ、170〜230℃でエステル交換反応を行つた。留出物が出なくなつた時点で酸化グルマニウム1.4部、トリメチルホスフェート0.02部、酸化グルマニウム1.4部を添加、重合反応に移行した。240〜260℃弱真空(〜30 mmHg)下で30分反応させた後、280℃に昇温し、高真空(〜1 mmHg)で60分反応させた。得られたポリマーの(η)は0.50であつた。密度は1.353 g/cm<sup>3</sup>、炭酸ガス透過係数は $4.9 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHgであつた。また、得られたポリマーを日立163形ガスクロマトグラフで分析したところ、グリコール酸成分単位は18モル%を占めていた。

尚、(η)0.65のポリエチレンイソフタレートの密度は1.348 g/cm<sup>3</sup>、炭酸ガス透過係数は $5.2 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup>·cm/cm<sup>2</sup>·secであり、本ポリマーは

- 10 -

ポリエチレンイソフタレートよりもガスバリア性のすぐれていることがわかる。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして、イソフタル酸-脂肪族オキシカルボン酸-エチレングリコールのポリエステルを製造した。これらのポリマーの特性を第 1 表に示す。

第 1 表

イソフタル酸-脂肪族オキシカルボン酸/  
エチレングリコールの共重合ポリエステルの  
ガスバリア特性

名 称	脂肪族オキシカル ボン酸成分単位の モル%	密 度 ( $g/cm^3$ )	$P_{CO_2} \times 10^{12}$ ( $\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg}$ )
グリコール 酸	30	1.360	4.6
乳 酸	"	1.358	4.7
3-オキシプロピオン酸	"	1.361	4.5
ε-カプロラクトン	"	1.355	4.9

- 11 -

## 実施例 3 ~ 8

実施例 1 においてジメチルイソフタレート、グリコール酸、エチレングリコールの割合を種々変化させたポリマーを製造した。得られたポリマーの特性を第 2 表に示す。尚、グリコール酸成分単位の全くり返し単位に占める割合は日立 163 形ガスクロマトグラフィで分析して求めた。

第 2 表

グリコール酸共重合ポリエチレン  
イソフタレートのガスバリア特性

	グリコール酸成 分単位のモル%	密 度 ( $g/cm^3$ )	$P_{CO_2} \times 10^{12}$ ( $\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg}$ )
比較例 1	0	1.348	5.2
実施例 3	2	1.349	5.1
" 4	20	1.353	4.9
" 5	40	1.363	4.4
" 6	60	1.381	3.5
" 7	80	1.401	2.4
" 8	99	1.410	2.0
比較例 2	100	1.410	2.1

- 12 -